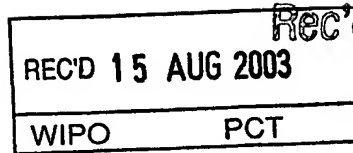


BEST AVAILABLE COPY



10/52538 0  
REC'D PCT/PTO 23 FEB 2005

PCT/JP 03/08374

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 5 0 9 9 6  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 5 0 9 9 6]

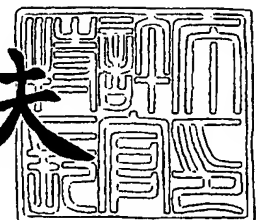
出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 1 4 8 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-41913

【提出日】 平成14年 8月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田口 敏樹

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小澤 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0.4 以下である染料を少なくとも1種、常温で液体の有機溶剤を少なくとも1種含有する水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該インクを反射型メディアに印画した後に、ステータスA フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 ( $D_B$ ) が、0.90～1.10 の点を1点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾンを経常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の80%となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数が  $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下であって、該有機溶剤が酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 染料の  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0.2 以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にある染料であって、下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種、常温で液体の有機溶剤を少なくとも1種含有する水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該有機溶剤が酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式 (1)  $A-N=N-B$

式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

【請求項5】 有機溶剤の沸点が150℃以上のものであることを特徴とする請求項1または請求項4記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 有機溶剤がアルコール誘導体であって、モノオール、ジオール、トリオールのいずれかから選ばれるものであることを特徴とする請求項1、4または請求項5記載のインクジェット記録用インク。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高湿度条件下における画像の保存性に優れたインクジェット記録用インクおよびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

**【0003】**

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。

既にインクジェット記録用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性とを両立させることは難しい。

**【0004】**

インクを調液する際に、水だけではメディアへの浸透性が悪く、画像が固定されないことが多い。また、インクとして打滴するための液物性としても不十分なことが多い。このため補助溶媒として水混和性の高沸点有機溶剤を使用する技術が、当該分野では一般的である。しかしながら、酸素以外のヘテロ原子を有する高沸点有機溶剤を用いると、形成された画像が高湿条件下でにじみやすいという問題があることがわかった。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、高湿条件下で画像のにじみが起こりにくいインクジェット記録用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することである。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明の課題は、下記 1) ～ 8) に記載のインクジェット記録用インクによって達成された。

1) 水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{\max}$  の吸光度  $I(\lambda_{\max})$  と、 $\lambda_{\max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$  が、0.4 以下である染料を少なくとも 1 種、常温で液体の有機溶剤を少なくとも 1 種含有する水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該インクを反射型メディアに印画した後に、ステータス A フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 ( $D_B$ ) が、0.90～1.10 の点を 1 点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾンで常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の 80 % となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数が  $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下であって、該有機溶剤が酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0007】

2) 染料の  $\lambda_{\max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{\max}$  の吸光度  $I(\lambda_{\max})$  と、 $\lambda_{\max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$  が、0.2 以下であることを特徴とする上記 1) 記載のインクジェット記録用インク。

3) 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 1) または 2) 記載のインクジェット記録用インク。

4) 水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  が 390 nm から 470 nm にある染料であって、下記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種、常温で液体の有機溶剤を少なくとも 1 種含有する水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該有機溶剤が酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式 (1)  $A-N=N-B$

式中、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

## 【0008】

5) 有機溶剤の沸点が150℃以上のものであることを特徴とする上記1) または4) 記載のインクジェット記録用インク。

6) 有機溶剤がアルコール誘導体であって、モノオール、ジオール、トリオールのいずれかから選ばれるものであることを特徴とする上記1)、4) または5) 記載のインクジェット記録用インク。

7) 上記1)～6) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

8) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記1)～6) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、インクを反射型メディアに印画した後に、ステータスAフィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 ( $D_B$ ) が、0.90～1.10の点を1点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾンで常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の80% (残存率) となるまでの時間 ( $t$ ) から求めた強制褪色速度定数 ( $k$ ) を定めたときに、該速度定数が  $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  以下、好ましくは、 $3.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 、更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$  に制御される。

ここで、反射濃度は、反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いてステータスAフィルター (ブルー) により測定される値である。また、強制褪色速度定数 ( $k$ ) は、残存率  $= e^{-kt}$ 、即ち  $(- \ln 0.8) / t = k$  から求められる値である。

## 【0010】



また、該イエロー染料は、酸化電位が $1.0\text{ V (vs SCE)}$ よりも貴である染料が好ましく、 $1.1\text{ V (vs SCE)}$ よりも貴である染料がさらに好ましく、 $1.2\text{ V (vs SCE)}$ よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

#### 【0011】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 $0.1\text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は  $0.001\text{ mol dm}^{-3}$ ) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 ( $\text{vs SCE}$ ) を染料の酸化電位とする。

#### 【0012】

$E_{ox}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるた

めに、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

#### 【0013】

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0.2 以下であるイエロー染料が好ましく、0.1 以下がさらに好ましい。該比の下限は理想的には 0 であるが、現実的には 0.01 程度である。

#### 【0014】

このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料として、下記一般式 (I) で表されるものが好ましい。ただし、一般式 (1) で表される化合物は、 $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にあればよく、必ずしも上記酸化電位及び  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$  を満足しなくともよい。尚、請求項 1 に記載のイエロー染料及び請求項 4 に記載の一般式 (1) で表されるイエロー染料を総称する場合には、本発明のイエロー染料という。



式中、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

前記複素環としては、5 員環または 6 員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2 つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N, O, S 原子が好ましい。

#### 【0015】

前記一般式 (1) において、A で表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、

メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも 5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2, 6-ジアミノピリジン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

#### 【0016】

Bで表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナズリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾールが特に好ましい。

#### 【0017】

AおよびBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリ

ールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、イオン性親水性基が例として挙げられる。

#### 【0018】

一般式(1)の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

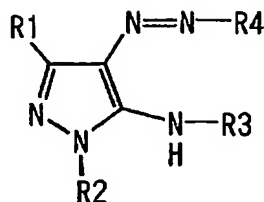
#### 【0019】

一般式(1)で表される染料の中でも、一般式(2)、(3)、(4)の染料が好ましい。

#### 【0020】

## 【化1】

## 一般式(2)



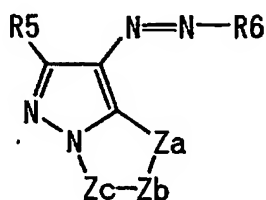
## 【0021】

一般式(2)中、R1およびR3は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R2は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R4は複素環基を表す。

## 【0022】

## 【化2】

## 一般式(3)



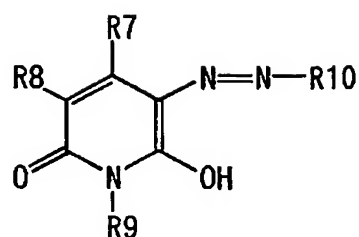
## 【0023】

一般式(3)中、R5は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表し、R6は複素環基を表す。

【0024】

【化3】

一般式(4)



【0025】

一般式(4)において、R7およびR9は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R8は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル、アリールスルホニル基、アシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R10は複素環基を表す。

【0026】

前記一般式(2)、(3)および(4)中、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピ

ル、および4-スルホブチルが含まれる。

#### 【0027】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

#### 【0028】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6乃至20のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

#### 【0029】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。

。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオが含まれる。

### 【0030】

R2（後述のR22）で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されていてもよく、置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

### 【0031】

R8が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

R1、R3、R5、R8が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

### 【0032】

R8が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。

R8が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベ



ンズアミドおよび 3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

#### 【0033】

R 8 が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R 8 が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 乃至 20 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

#### 【0034】

R 8 が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび 3-フェニルウレイドが含まれる。

R 7, R 8, R 9 が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 乃至 20 のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

#### 【0035】

R 2, R 7, R 8, R 9 が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメ

チルカルバモイル基が含まれる。

R 8 が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

#### 【0036】

R 8 が表すアルキルスルホニルおよびアリールスルホニル基の例には、メチルスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R 2, R 8 が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

#### 【0037】

R 8 が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび 2-クロロアニリノが含まれる。

#### 【0038】

R 4、R 6、R 10 で表される複素環基は、一般式 (1) の B で表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

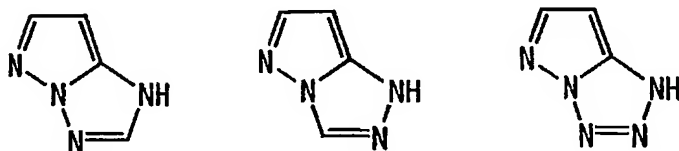
#### 【0039】

前記一般式 (3) 中、Z a は  $-N=$ 、 $-NH-$ 、または  $-C(R 11)=$  を表し、Z b および Z c は各々独立して、 $-N=$  または  $-C(R 11)=$  を表し、R 11 は水素原子または非金属置換基を表す。R 11 が表す非金属置換基としては

、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R 1 が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (3) に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0040】

【化 4】



【0041】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式 (1) の複素環 A, B に置換しても良い置換基を挙げる事が出来る。

【0042】

前記一般式 (2) ~ (4) で表される染料を水溶性染料として使用する場合に、分子内にイオン性親水性基を少なくとも 1 つ有することが好ましい。前記一般式 (2) ~ (4) 中の、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 の少なくともいずれかがイオン性親水性基である染料の他、前記一般式 (2) ~ (4) 中の、R 1 ~ R 11 がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。

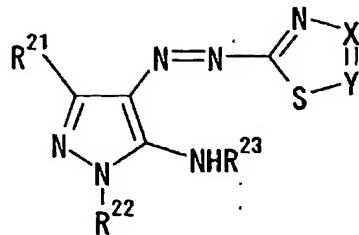
【0043】

上記一般式 (2)、(3)、及び (4) のうち、好ましいものは一般式 (2) であるが、中でも下記一般式 (2-1) で表されるものが特に好ましい。

【0044】

## 【化 5】

一般式 (2-1)



## 【0045】

式 (2-1) 中、 $R^{21}$  及び  $R^{23}$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。 $R^{22}$  は、アリール基またはヘテロ環基を表す。 $X$  及び  $Y$  は、一方は窒素原子を表し、他方は  $-CR^{24}$  を表す。 $R^{24}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していてもよい。

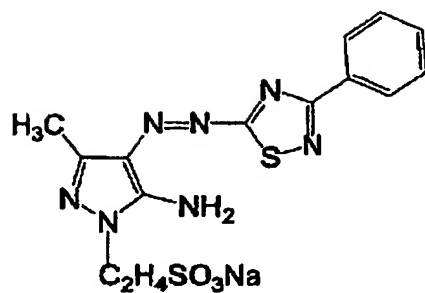
## 【0046】

以下に、本発明で使用する好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号、特願 2000-124832 号を参考にして合成できる。

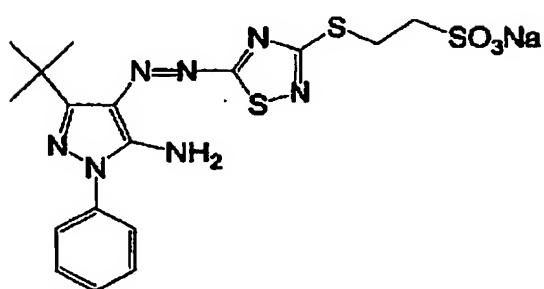
## 【0047】

## 【化 6】

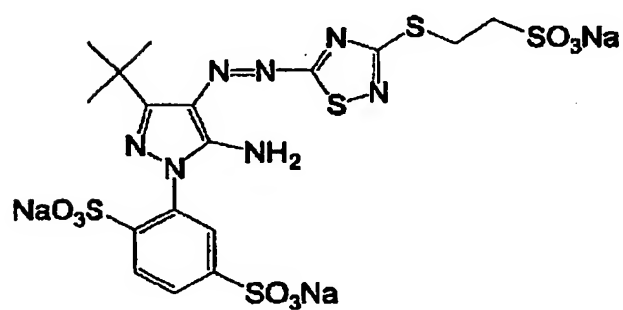
I-1



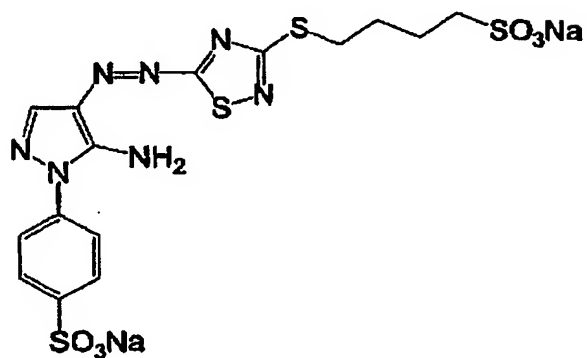
I-2



I-3



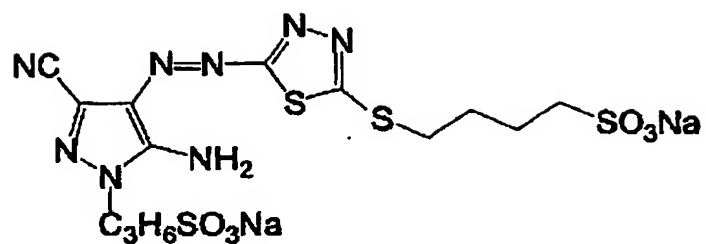
I-4



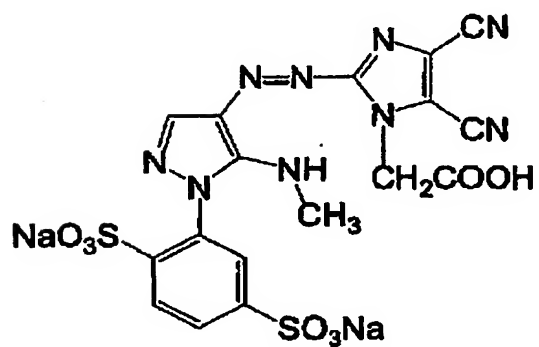
【0048】

## 【化 7】

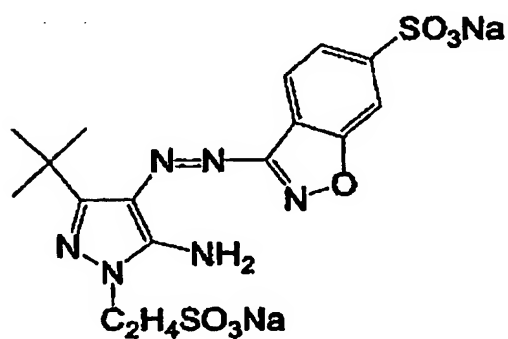
I - 5



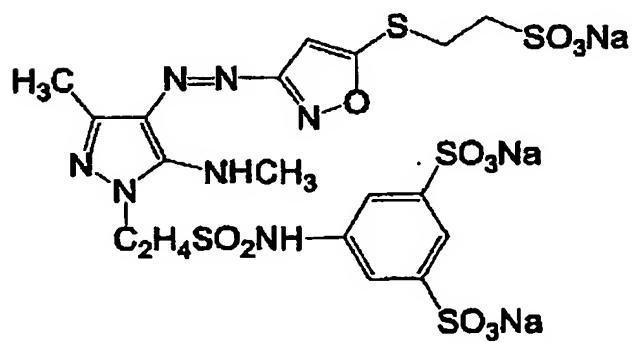
I - 6



I - 7



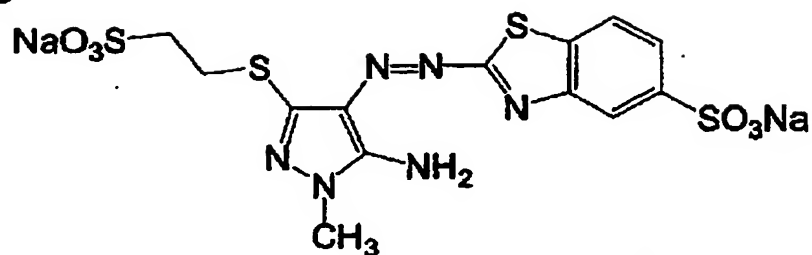
I - 8



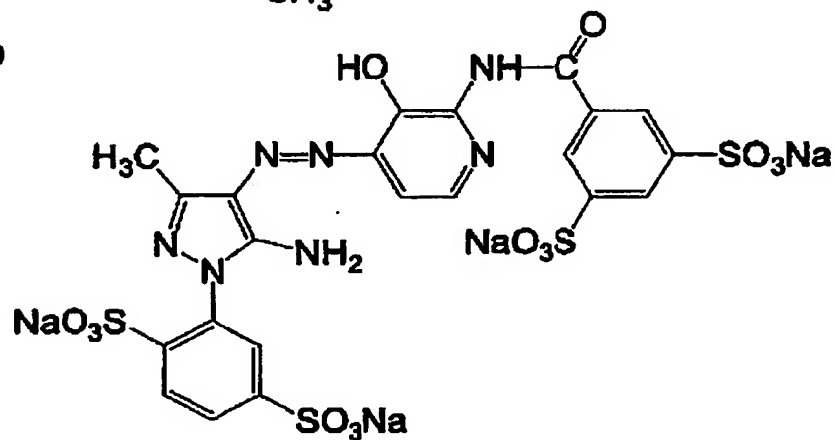
【0049】

【化 8】

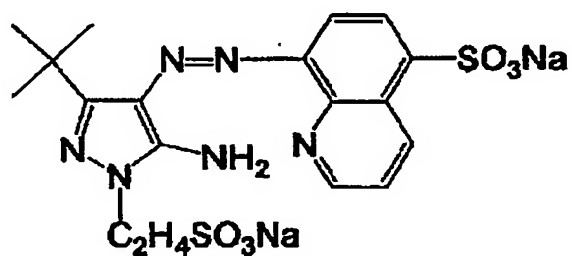
I - 9



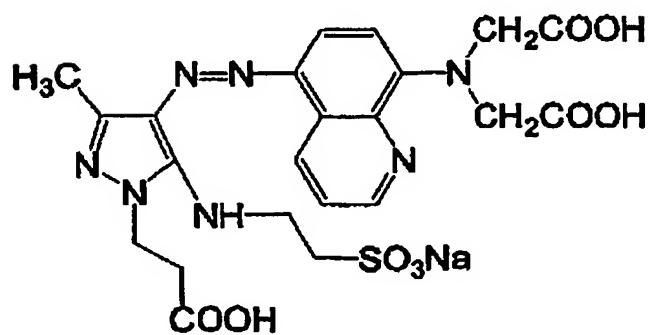
I - 10



I - 11



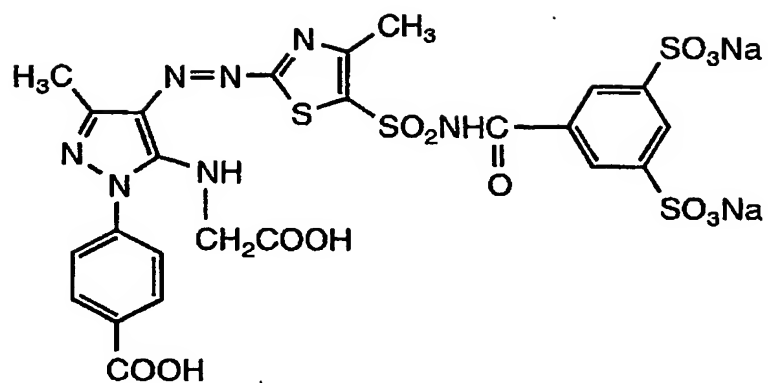
I - 12



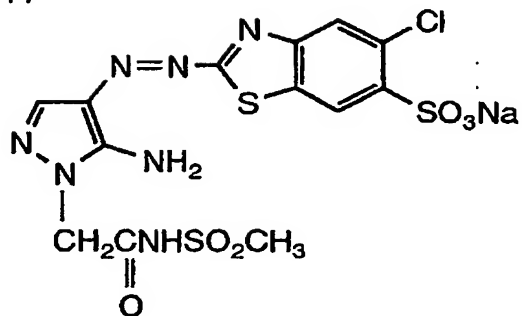
【0050】

## 【化9】

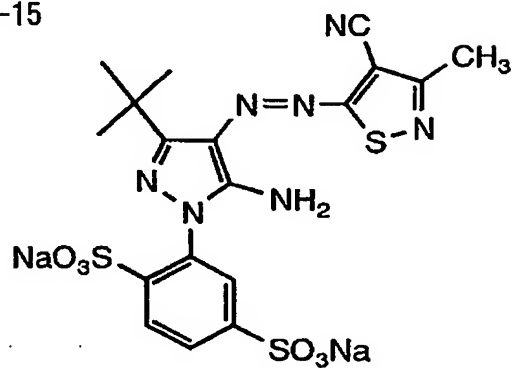
I-13



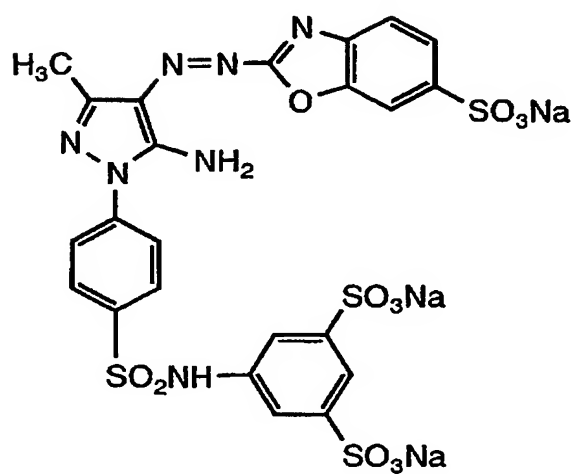
I-14



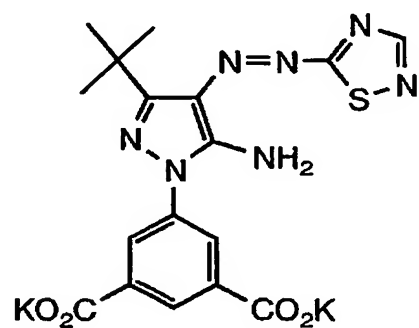
I-15



I-16



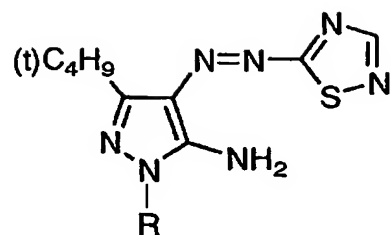
I-17



【0051】



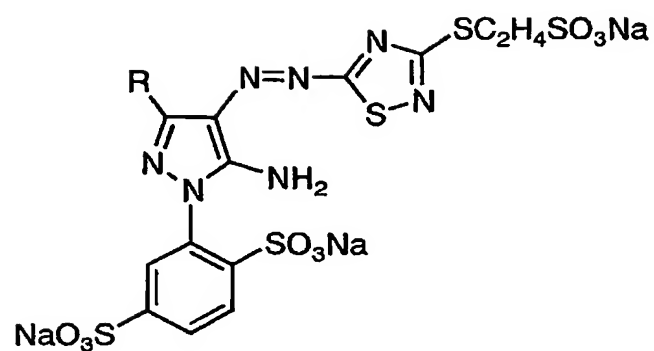
【化10】

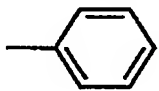


色素	R
I-18	CH <sub>3</sub>
I-19	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> Na
I-20	H
I-21	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
I-22	
I-23	
I-24	
I-25	
I-26	
I-27	

【0052】

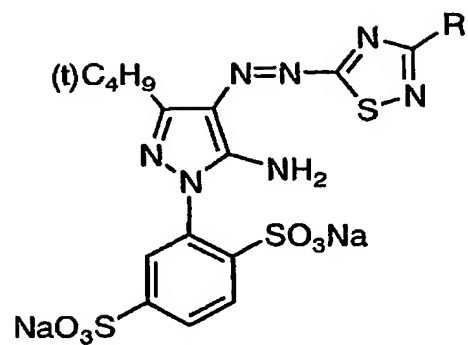
【化11】



色素	R
I-28	$\text{CH}_3$
I-29	
I-30	$\text{OC}_2\text{H}_5$

【0053】

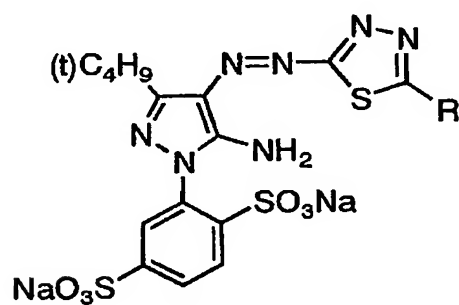
## 【化12】



色素	R
I-31	
I-32	CH <sub>3</sub>
I-33	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na
I-34	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na

## 【0054】

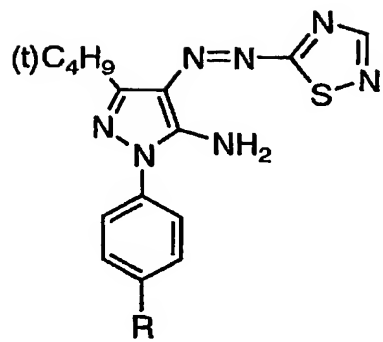
## 【化13】



色素	R
I-35	H
I-36	CH <sub>3</sub>
I-37	

## 【0055】

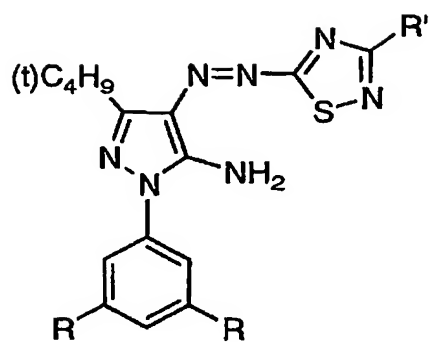
【化 14】

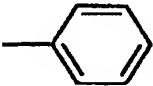
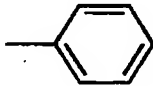


色素	R
I-38	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-39	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
I-40	SO <sub>2</sub> NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-41	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

【0056】

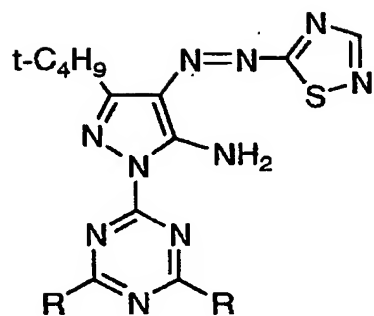
【化 15】



色素	R	R'
I-42	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	H
I-43	COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H
I-44	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	
I-45	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-46	H	
I-47	H	SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

【0057】

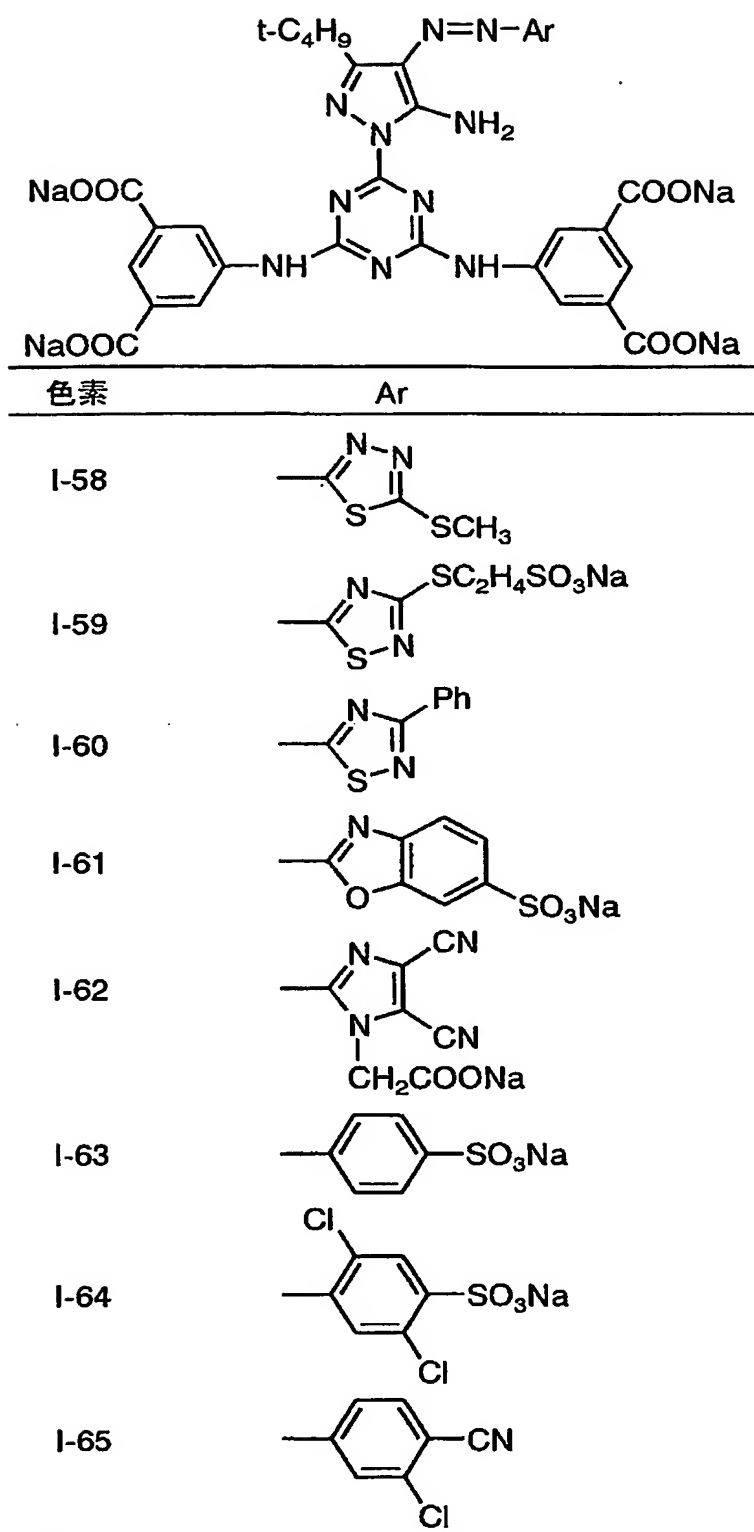
## 【化 16】



色素	R
I-48	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
I-49	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
I-50	
I-51	
I-52	
I-53	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
I-54	
I-55	
I-56	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$
I-57	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

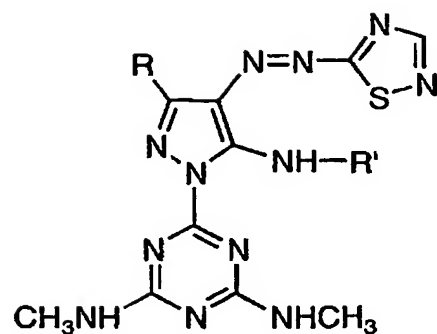
【0058】

【化17】



【0059】

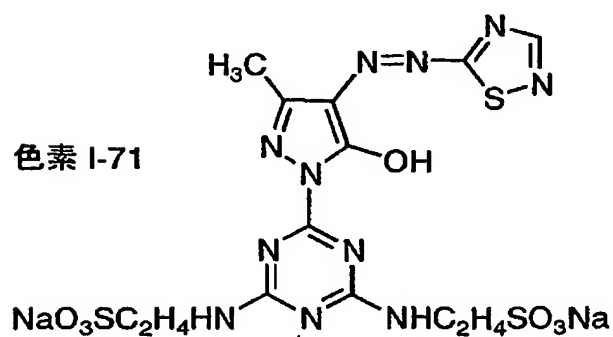
【化18】



色素	R	R'
I-66	Ph	H
I-67	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-68	CH <sub>3</sub>	H
I-69	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I-70	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH

【0060】

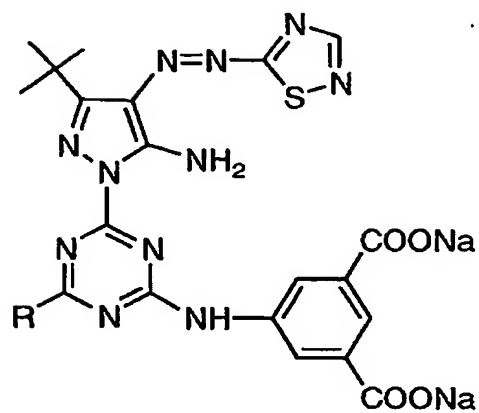
【化19】



【0061】



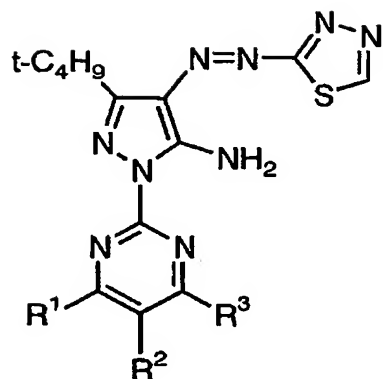
【化 20】



色素	R
I-72	H
I-73	OCH <sub>3</sub>
I-74	OH
I-75	SO <sub>3</sub> Na
I-76	F
I-77	

【0062】

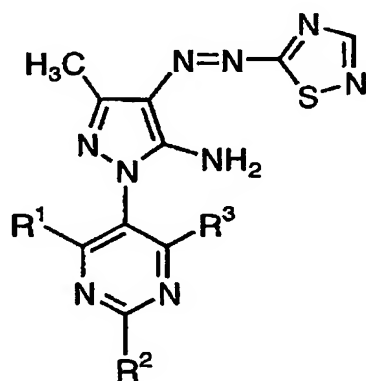
## 【化 2 1】



色素	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-78	Cl	Cl	Cl
I-79	Cl	Cl	F
I-80	Cl	-CONHPh	Cl

## 【0063】

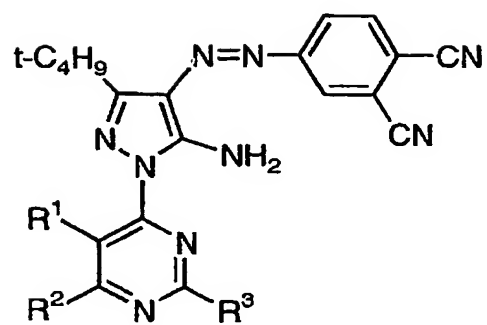
## 【化 2 2】



色素	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-81	F	H	H
I-82	Cl	H	F

## 【0064】

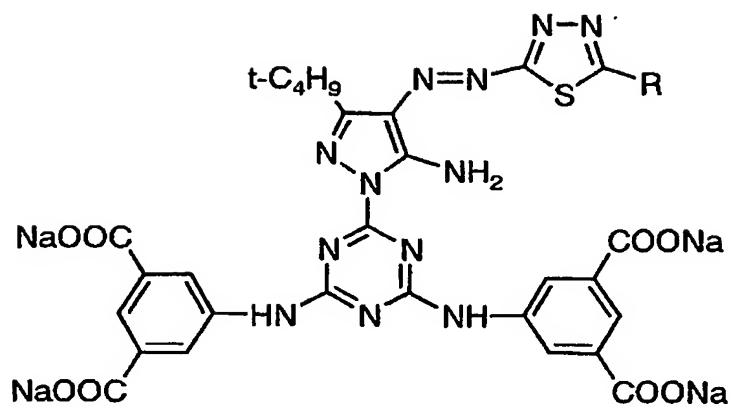
## 【化 23】



色素	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$
I-83	H	F	F
I-84	F	F	H

【0065】

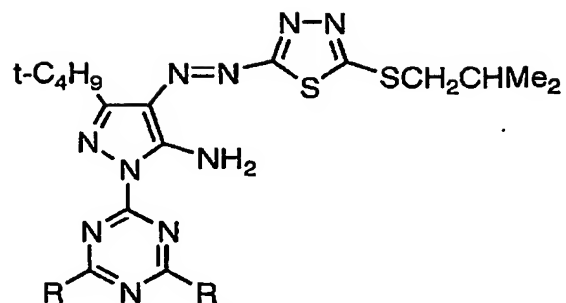
【化 2 4】



色素	R
I-85	H
I-86	CH <sub>3</sub>
I-87	Ph
I-88	SCH <sub>2</sub> COONa
I-89	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-90	SC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
I-91	SCH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>
I-92	SCHMeEt
I-93	SC <sub>4</sub> H <sub>9-t</sub>
I-94	SC <sub>7</sub> H <sub>15-n</sub>
I-95	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-96	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
I-97	SCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

【0066】

## 【化 25】



色素	R
I-98	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
I-99	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
I-100	
I-101	
I-102	
I-103	
I-104	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13-n}$
I-105	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$
I-106	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
I-107	
I-108	

## 【0067】

本発明のインクジェット記録用インクは、本発明のイエロー染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

## 【0068】

本発明のインクには、前記本発明のイエロー染料とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

## 【0069】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【0070】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの

一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0071】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、前記イエロー染料以外のポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

#### 【0072】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

- C.I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291
- C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199
- C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126
- C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127 : 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52 : 1、172
- C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
- C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46



C. I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C. I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C. I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

### 【0073】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げることができる。

### 【0074】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue

15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン) が最も好ましい。

#### 【0075】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料 (好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184) など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料 (好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料 (例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系 (例えばC. I. Pigment Red 38、同88) が好ましく用いられる。

#### 【0076】

黄色顔料としては、アゾ顔料 (好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しないもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン顔料 (例えばC. I. Pigment Yellow 24など) が好ましく用いられる。

## 【0077】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

## 【0078】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹼の性質と応用（幸書房）
- ② 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- ③ 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

## 【0079】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることもできる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 $\mu$ mの範

囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

#### 【0080】

本発明のインクは、さらにインク中に、常温で液体である有機溶剤を少なくとも1種有することを特徴とする。常温とは摂氏 $15^{\circ}\text{C}$ から $35^{\circ}\text{C}$ の範囲の室温を表す。この中でも特に、沸点 $150^{\circ}\text{C}$ 以上の有機溶剤であって、水との混和性に優れたものであることが好ましい。この有機溶剤とは、当該分野ではインクジェット記録用インクの乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料である。このような化合物としては、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノール

アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)等を挙げることができる。

#### 【0081】

本発明では、この中で酸素原子以外のヘテロ原子を有する有機溶剤は使用しない。酸素原子以外のヘテロ原子を有する有機溶剤とは、上記に例示したものの中から、チオジグリコール、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル)を除くものである。

本発明における有機溶剤とは、インク調液のために主たる溶剤と使用されるものを指し、インクのpH調節のために使用される有機酸やアミン類などのpH調節剤、表面張力をコントロールするために使用する界面活性剤は含まないものとする。好ましく使用される有機溶剤としては、特にアルコール類、多価アルコール類(ジオール、トリオール)、グリコール誘導体類などが挙げられる。

これらの水混和性有機溶剤は、総量でインク中に5~60質量%含有することが好ましく、特に好ましくは10~45質量%である。

#### 【0082】

次に、本発明のインクジェット記録用インクが含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

#### 【0083】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～20質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

#### 【0084】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記のイエロー染料と、好ましくは界面活性剤とを溶解または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0085】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方

では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

### 【0086】

前記イエロー染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%~80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フ

エノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2-(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で利用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

#### 【0087】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133



号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

#### 【0088】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0089】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤

、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の成分を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるイエロー染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

#### 【0090】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0091】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタク

リル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

#### 【0092】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

#### 【0093】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時

にインク 1  $\mu$  l 中で 5  $\mu$  m 以上の粒子を 10 個以下、1  $\mu$  m 以上の粒子を 100 0 個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0094】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、米国特許 4 5 3 3 2 5 4 号、特開平 6-4 7 2 6 4 号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等がある。

また、近年になって米国特許 5 7 2 0 5 5 1 号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられる。

#### 【0095】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は 50 MPa 以上であり、好ましくは 60 MPa 以上、更に好ましくは 180 MPa 以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で 2 種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ま

しい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0096】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0097】

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

#### 【0098】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアル

コール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

#### 【0099】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0100】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

#### 【0101】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、ア

ルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 V I I の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

### 【0102】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

### 【0103】

本発明に使用される pH 調整剤は pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、25℃でのインクの pH が 8～11 に調整されていることが好ましい。pH が 8 未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11 を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸 1 水素ナトリウムなどの無機化合物やアン

モニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

#### 【0104】

本発明のインクの伝導度は $0.01 \sim 10 \text{ S/m}$ の範囲である。中でも好ましい範囲は伝導度が $0.05 \sim 5 \text{ S/m}$ の範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

#### 【0105】

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得



る。

#### 【0106】

本発明のインク粘度は、25℃において1～20 mPa・sである。更に好ましくは2～15 mPa・sであり、特に好ましくは2～10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

#### 【0107】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒（Pa・s）であるが、通常はミリパスカル秒（mPa・s）を用いる。

#### 【0108】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20～50 mN/m以下であることが好ましく、20～40 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50 mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20 mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的において、前記カチオン、アニオン、ノニオン系の各

種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して 0.01～20 質量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1～10 質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は 2 種以上を併用することができる。

#### 【0109】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

#### 【0110】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」〔(株)丸善、p. 69～90 (1977)〕に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

#### 【0111】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプロープを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプロープの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

#### 【0112】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の 10～70 質量%であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の

画像の滲みと印字面のべたつき低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防黴剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

#### 【0113】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

#### 【0114】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 基を有していて実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

また、ポリマーラテックスとしては、スチレン-ブタジエンラテックス、スチ

レン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0115】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なくて済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

#### 【0116】

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N，N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）記載の界面活性剤として挙げたものも使うこ

とができる。

#### 【0117】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0118】

本発明に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 $\mu$ m、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

#### 【0119】

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクを受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

#### 【0120】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、

合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

#### 【0121】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

#### 【0122】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

#### 【0123】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、

耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

#### 【0124】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

#### 【0125】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

#### 【0126】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、

水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

#### 【0127】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

#### 【0128】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることができる。

#### 【0129】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

#### 【0130】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に



添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0131】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

#### 【0132】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

## 【0133】

本発明のインクに適用されるインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

## 【0134】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

## 【0135】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【0136】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【0137】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の

染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像のみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

#### 【0138】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

#### 【0139】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に超音波振動を加えることもできる。

超音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

超音波振動は、通常、振動数 20 kHz 以上、好ましくは 40 kHz 以上、より好ましくは 50 kHz の超音波である。また超音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  以上、好ましくは  $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  以上、より好ましくは  $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$  以上である。また、超音波振動の付与時間としては、通常、10 分～1 時間程度である。

#### 【0140】

超音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に超音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に超音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ超音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品

となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

#### 【0141】

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に超音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも超音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

超音波振動を加える工程における、超音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

#### 【0142】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものを使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

#### 【0143】

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利

用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

#### 【0144】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は0.1p1以上100p1以下である。打滴体積の好ましい範囲は0.5p1以上50p1以下であり、特に好ましい範囲は2p1以上50p1以下である。

#### 【0145】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

#### 【0146】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェッ

ト方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

#### 【0147】

本発明においてインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は1 KHz 以上である。

写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600 dpi (1インチあたりのドット数) 以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

ここで駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。

#### 【0148】

打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。エピゾを駆動する信号により打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

この打滴周波数を10 KHz に設定すると、100 マイクロ秒ごとにヘッドは駆

動され、400マイクロ秒で1ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を400マイクロ秒に1/600インチすなわち約42ミクロン移動するように設定することにより、1.2秒に1枚の速度でプリントすることが出来る。

#### 【0149】

本発明の印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平11-170527に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平5-229133に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッドを覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平7-276671に開示されるものが好適である。また、ヘッド近傍には特開平9-277552に開示されるような気泡を排除するためのフィルタを備えることが好適である。

また、ノズルの表面は特願2001-016738に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

#### 【0150】

本発明のインクジェット記録方法は、上記一般式(1)で表されるような少なくとも1種の染料を、水性媒体中に溶解及び／または分散してなるインクジェット記録用インクを、記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が2m/sec以上、好ましくは5m/sec以上であることが特徴である。

打滴速度を制御するには、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。

また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

#### 【0151】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記の成分に超純水（抵抗値18MΩ以上）を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してイエローインク液 Y-101を調製した。

## 【0152】

[イエローインク Y-101処方]

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35g/l
プロキセル	3.5g/l
ベンゾトリアゾール(BTZ)	0.08g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TGB)	80g/l
グリセリン(GR)	150g/l
ジエチレングリコール(DEG)	80g/l
2-ピロリドン	100g/l
トリエタノールアミン(TEA)	8g/l
サーフィノールSTG(SW)	10g/l

## 【0153】

Y-101に対して、下表のように溶剤種を変更したインクY-102～106をそれぞれ作製した。

## 【0154】



【表 1】

(表 1)

	Y-101	Y-102	Y-103	Y-104	Y-105	Y-106
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g
DEG	80g	80g	100g	-	-	-
GR	150g	150g	150g	100g	100g	100g
TGB	80g	80g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	100g	-	-	-	-	-
TEG	-	-	-	100g	-	50g
MFG	-	-	-	-	100g	50g
DMI	-	100g	-	-	-	-
完成量*	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル

## 【0155】

\*: 水を加えてすべて 1 リットルの完成量とした。

PRD: 2-ピロリドン DMI: 1,3-ジメチルイミダゾリジノン

MFG: 1-メトキシ-2-プロパノール TEG: トリエチレングリコール

## 【0156】

さらに上記処方でマゼンタ染料ならびにシアン染料を加えたダークイエローインク液 DY-101を調製した。

## 【0157】

[ダークイエローインク DY-101処方]

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35g/l
下記構造のマゼンタ染料 (A)	2g/l
下記構造のシアン染料 (B)	2g/l
プロキセル	5g/l
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)	70g/l
グリセリン (GR)	160g/l
ジエチレングリコール (DEG)	80g/l
2-ピロリドン	110g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノールSTG (SW)	10g/l

## 【0158】

DY-101に対して、インク処方を変更したダークイエローインクDY-102~106を下表の処方で調製した。

## 【0159】

## 【表2】

(表2)

	DY-101	DY-102	DY-103	DY-104	DY-105	DY-106
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
染料A	2g	2g	2g	2g	2g	2g
染料B	2g	2g	2g	2g	2g	2g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	5g	5g	5g	5g	5g	5g
DEG	80g	80g	100g	-	-	-
GR	160g	160g	150g	100g	100g	100g
TGB	70g	70g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	110g	-	-	-	-	-
TEG	-	-	-	100g	-	50g
MFG	-	-	-	-	100g	50g
DMI	-	100g	-	-	-	-
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

## 【0160】

\*：水を加えてすべて1リットルの完成量とした。

## 【0161】

ここで使用したイエロー染料(YI-58)の酸化電位は、染料の1mmol/l水溶液を用いた滴水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー(CV)法、回転リングディス

ク電極法のいずれの測定法においても、1.0V(vs SCE)以上であった。

これらのインクに対して、比較染料として、次の2種の染料を用いたイエローインクならびにダークイエローインクも同様に作製した。(添加物ならびに溶剤組成はY101, DY-101と同様)

【0162】

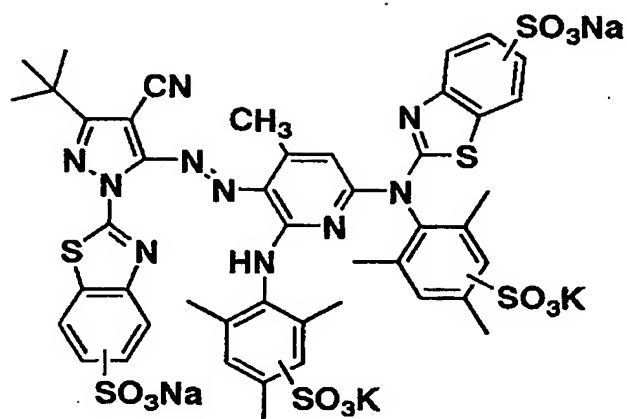
- 1) 酸化電位が1.0V(vs SCE)以下である下記構造のイエロー染料 (C)
- 2)  $I(\lambda_{\max}) / I(\lambda_{\max} + 70\text{nm}) > 0.4$ であるイエロー染料 (D) (Direct Yellow 11)

なお、イエロー染料 (C) の  $I(\lambda_{\max}) / I(\lambda_{\max} + 70\text{nm}) \leq 0.4$ 、イエロー染料 (D) の酸化電位は1.0V(vs SCE)以下であった。

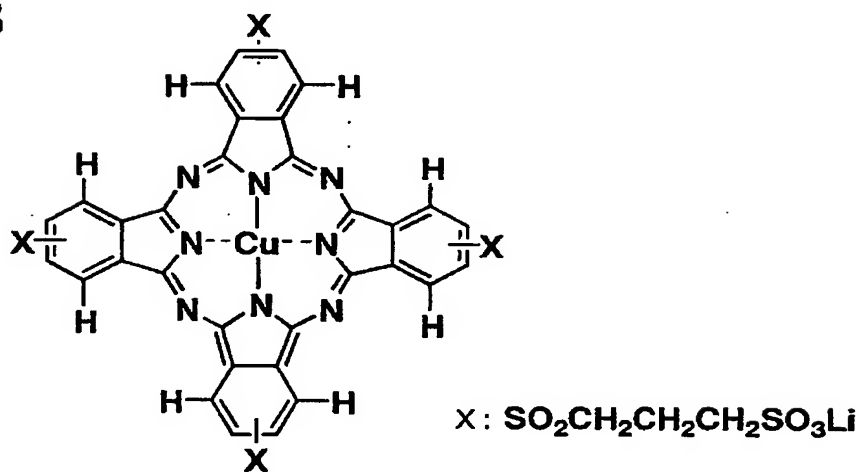
【0163】

【化 26】

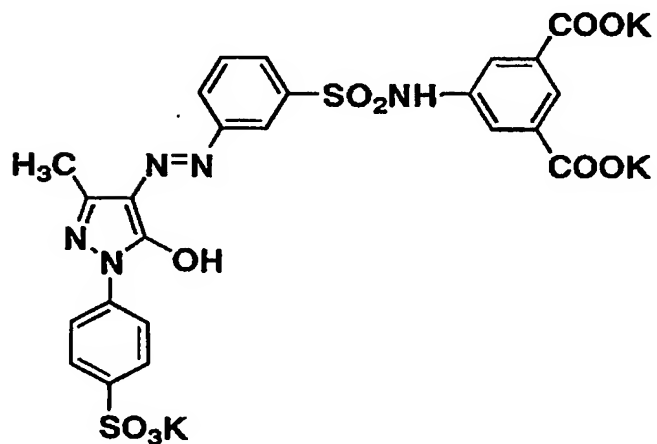
A



B



C



## 【0164】

また、インクの比較タイプとしてエプソン（株）社製のPM-950Cのイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、下記イエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

## 【0165】

【表3】

(表3)

No.	イエロー染料
PM-950C(Y,DY) (比較例)	—
Y-101,DY-101(本発明)	YI-58
Y-107,DY-107(比較例)	C
Y-108,DY-108(比較例)	D

## 【0166】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、階段状に濃度が変化したイエローの単色画像パターンならびにグレーの画像パターンを印字させた。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

## 【0167】

(評価実験)

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

## 【0168】

A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0169】

2) イエロー色素の画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

①光堅牢性は印字直後の画像濃度 $C_i$ をX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

【0170】

②熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0171】

③耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル: OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0172】

3) 高湿条件下での画像のにじみについては、イエローの3cm×3cmの正方形パターンが4つそれぞれ1mmの白地隙間を形成するように「田」の字型に並んだ印字パターンを作製し、この画像サンプルを25℃90%RHの条件下、72時間保存後に白

地隙間におけるイエロー染料のにじみを観察し、印字直後に対する白地のイエロー濃度増加がステータス A のイエローフィルターにおいて、0.01 以下の場合を A、0.01～0.05 の場合を B、0.05 以上の場合を C とした。

得られた結果を表に示す。

【0173】

【表 4】

(表 4)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O <sub>3</sub> 堅牢性	Y にじみ
PM-950C (比較例)	A	B	B	C	B
Y-101, DY-101 (比較例)	A	A	A	A	B
Y-102, DY-102 (比較例)	A	A	A	A	B
Y-103, DY-103 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-104, DY-104 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-105, DY-105 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-106, DY-106 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-107, DY-107 (比較例)	A	C	B	C	B
Y-108, DY-108 (比較例)	A	C	B	C	B

【0174】

表の結果から、本発明のインクを使用した系ではすべての性能で比較例に対して勝っていることがわかった。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料 (D) を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められた。

【0175】

【発明の効果】

本発明によれば、取り扱い性、臭気、安全性などの点から有利な水性インクにおいて、色相が良好で、吐出安定性および画像の堅牢性に優れ、高湿条件下で画像のにじみが起こりにくいインクジェット記録用インクおよび記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿条件下で画像のにじみが起こりにくいインクジェット記録用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 水溶液における吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  が 390 nm から 470 nm にある染料であって、 $A-N=N-B$ （A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。）で表される化合物等を、常温で液体の有機溶剤を含有する水性媒体中に溶解および／または分散してなり、該有機溶剤が酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤であることを特徴とするインクジェット記録用インク、並びに、該インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし





特願 2 0 0 2 - 2 5 0 9 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**